

C

高速钢的金属学问题

W

Mo

Cr

V

Co

冶金工业出版社

高速钢的金属学问题

肖 纪 美

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书根据国内外资料，从金属学角度，就高速钢的组织结构、力学性能和界面现象三方面，对高速钢发展过程中的一些问题做了较详细的分析。介绍了一些较为成熟的概念和规律，提出了一些看法和处理问题的方法。

高速钢的金属学问题

肖 纪 美

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/32 印张 3 1/2 字数 74 千字

1976年 8 月第一版 1976年 8 月第一次印刷

印数00,001~15,400 册

统一书号：15062·3236 定价（科四）0.38 元

目 录

| | |
|--------------------------|-----|
| 一、引言 | 1 |
| 二、组织结构 | 2 |
| 2.1 合金元素的分布 | 3 |
| 2.2 合金元素的作用 | 17 |
| 2.3 定比碳经验规律 | 18 |
| 2.4 回火过程中碳化物的固溶和沉淀 | 28 |
| 2.5 退火过程中碳化物的固溶和沉淀 | 35 |
| 三、力学性能 | 38 |
| 3.1 热强性 | 41 |
| 3.2 韧性 | 47 |
| 四、界面现象 | 54 |
| 4.1 切削和磨损 | 55 |
| 4.2 氧化和脱碳 | 62 |
| 4.3 氮化 | 67 |
| 4.4 晶界和亚晶界 | 72 |
| 4.5 相界面和夹杂 | 83 |
| 五、结语 | 91 |
| 参考文献 | 100 |

一、引 言

高速工具钢（简称高速钢）是一系列高速切削使用的工具钢，对于这类钢的主要性能要求是高温硬度，即在高速切削条件下刀刃不会因发热而软化。这类钢在淬火一回火热处理后的硬度大约高于HRC63；并且在600°C附近，硬度还大约保持在HRC55以上。为了达到这些性能要求，这类钢在金相组织上是大量颗粒度不同的合金碳化物及合金化的 α Fe基体；成分的大致范围（重量%）如下：

| C | W | Mo | Cr | V | Co | 其它 |
|-----------|------|------|----|-----|------|-----|
| 0.50~1.60 | 0~22 | 0~10 | ~4 | 1~5 | 0~12 | 0~2 |

十九世纪末期，人们开始生产高钨的切削工具钢，从1910年后，逐渐形成标准的75W18Cr4V1（简称18-4-1），一直到二十世纪五十年代初期，全世界用量最大的高速钢，还是这种标准成分。近二十年来，国外高速钢的生产和发展，由于资源、经济及技术各种原因，一方面出现了钨钼系及钼系高速钢，已逐渐取代钨系高速钢，另一方面，碳量有普遍提高的趋势。此外，也在发展高性能的高速钢种，并寻求提高质量的新工艺。几十年来，也有不少关于高速钢的专著〔1〕~〔8〕。

“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”（恩格斯《自然辩证法》）由于高速钢以及其它金属材料生产的推动，金属学科也得到很大的发展，这种发展也使我们加深了

对高速钢的理解。本文尝试从金属学角度，分组织结构、力学性能和界面现象三个方面，分析高速钢发展过程中的一些问题，介绍一些较为成熟的概念和规律，提出一些看法和处理问题的方法，希望对理解及进一步发展高速钢能有所帮助。

二、组织结构

在金属材料（包括高速钢）的发展历程中，人们习惯于建立性能—组织结构之间关系的规律，然后通过工艺去获得有益的组织结构、并避免有害的组织结构。这种性能—组织结构—工艺的思路，应用颇为广泛，也解决了不少问题；然而，事物是复杂的，在现有的理论指导下，可以通过工艺得到意料中的组织结构，也会出现一些意料之外的组织结构。对于这些意外现象的分析研究，使我们的认识有所深化。

随着工业发展的要求和生产实践及科学实验的进展，人们对于高速钢的组织结构进行了大量的工作。这些工作结果，验证和发展了合金相理论和合金的脱溶沉淀理论。

合金相理论一般是处理平衡状态的稳定相问题，指出在一定的外界条件下，合金内部组织结构变化的终点。在高速钢的三种状态——退火、淬火及回火状态——中，退火状态是最接近于平衡状态的，因而应用合金相理论去分析退火状态的合金相，是较为合适的。不过，合金相理论也分析了元素之间交互作用的参量，这对分析高速钢的相变问题，也有参考意义。

高速钢工具使用时，处于淬火后加回火的状态，因而需

要应用合金的脱溶沉淀理论去分析、理解和推论回火过程高速钢的组织结构变化，处理受局部环境（成分和组织结构）影响的亚稳相的形成问题。此外，高速钢工具在机械制造过程中，一般处于退火状态。虽然，退火状态最接近于平衡状态；但是，退火过程冷却时，由于冷却速度不同，也会出现一般光学显微镜所分辨不出的组织结构变化，这些变化，有些也是脱溶沉淀。因此，在分析退火状态的组织结构时，也需要应用合金的脱溶沉淀理论。

在下面，将综合运用合金相理论及合金的脱溶沉淀理论，评述如下五个具有实际意义的问题；

- (1) 合金元素的分布；
- (2) 合金元素的作用；
- (3) 定比碳经验规律；
- (4) 回火过程中碳化物的固溶和沉淀；
- (5) 退火过程中碳化物的固溶和沉淀。

2.1 合金元素的分布

几十年来，都是采用电解剥离法将高速钢中的碳化物分离，然后对碳化物沉淀进行化学分析和X射线分析，有时还对电解液进行化学分析，依据这些实验结果和质量守恒定律进行计算，对高速钢在不同状态下各相的相对含量、化学成分以及晶体结构已有了一个较为明确的概念。

高速钢的平衡组织是合金铁素体和合金碳化物。按照一般的规律，第二相在基体中的固溶度是随着温度的升高而增加的。对于简单的Fe-C二元系，我们分析Fe₃C在 α Fe中固溶度时，一般用C在 α Fe中的固溶度方程来表示^[9]：

$$[C] = 2.55 \exp\left(-\frac{9700}{RT}\right) \quad (1)$$

或
$$\log [C] = -\frac{9700}{4.575T} + 0.41 \quad (2)$$

式中 R——气体常数；

T——绝对温度。

对于多元系，我们可以用溶解度积（更确切地说是用活度积）来表示溶解度，例如在高速钢中有 V_4C_3 及 $Cr_{23}C_6$ ，则：

$$[C]^3[V]^4 = K_V \quad (3)$$

$$[C]^6[Cr]^{23} = K_{Cr} \quad (4)$$

K_V 及 K_{Cr} 也是随着温度的升高而增加的。进行计算时，我们需要 K_V 及 K_{Cr} 以及它们随温度而变化的数据，但是借助于基体成分随淬火温度的变化，也可以了解合金碳化物溶解的情况。从表 1 的数据可以看出：

(1) 退火状态中基体几乎不含碳；钢中钒、钨、及钼分别只有 5.5%、2.8%、及 8.0% 残存在基体（考虑了基体的重量% 为 78.3）；而钢中铬则有 50%（= $0.783 \times 2.60 \div 4.07$ ）存在于基体中。这说明了近于平衡的退火状态，钢中钒、钨及钼的绝大部分进入碳化物；而铬则大致平均分配于碳化物及基体中。

(2) 随着淬火温度的升高，各类碳化物逐渐溶解。 $Cr_{23}C_6$ 的溶解最快，在 1100°C 附近全部溶解。随着基体中的合金元素逐渐增加，这种基体的马氏体点也随着降低，因而淬火后残余奥氏体的含量随着淬火温度的升高而增加。

对于其他类型高速钢的相分析结果也有上述的趋势。从表 2 的数据可以看出：

(1) 随着钢中含钒量的增加，淬火后碳化物中 MC 的

表 1 M2型高速钢的相分析〔10〕

(0.83C-6.09W-5.06Mo-4.07Cr-1.85V-0.33Mn-0.16Si)

| 淬火温度 | | 碳化物 | | | | 基体 | | | | | 残余 γ ③ | |
|-------|------|-------|-----------|-------------------------------|-----|--------------------------------|------|------|------|------|---------------|----|
| (°F) | (°C) | 重量(%) | 体 积 (%) ② | | | C | Mo | W | Cr | V | | |
| | | | 总量 | M ₇ C ₃ | MC | M ₂₃ C ₆ | | | | | | |
| 退火状态① | | 21.7 | 23.2 | 13.0 | 1.7 | 8.5 | 0.0 | 0.52 | 0.22 | 2.60 | 0.13 | 0 |
| 1700 | 925 | 19.5 | 22.7 | 13.0 | 1.7 | 8.0 | 0.07 | 0.77 | 0.42 | 3.79 | 0.44 | 0 |
| 1900 | 1040 | 17.3 | 17.0 | 12.5 | 1.7 | 2.8 | 0.17 | 1.16 | 0.69 | 4.01 | 0.69 | 0 |
| 2000 | 1095 | 16.2 | 13.0 | 10.0 | 1.7 | 1.3 | 0.28 | 1.64 | 1.15 | 4.31 | 0.91 | 5 |
| 2100 | 1150 | 14.8 | 12.0 | 10.3 | 1.7 | 0 | 0.35 | 2.20 | 1.86 | 4.40 | 0.83 | 10 |
| 2150 | 1175 | 13.3 | 12.0 | 10.3 | 1.7 | 0 | 0.40 | 2.36 | 2.18 | 4.43 | 1.07 | 13 |
| 2200 | 1205 | 11.6 | 9.0 | 7.5 | 1.5 | 0 | 0.53 | 2.60 | 2.31 | 4.29 | 1.30 | 18 |
| 2250 | 1230 | 10.7 | 6.0 | 5.0 | 1.0 | 0 | 0.56 | 3.02 | 2.88 | 4.34 | 1.44 | 20 |

①900℃保温8小时以每小时22℃冷至室温。②金相法。MC为VC，M₂₃C₆为Cr₂₃C₆，M₇C₃的近似成分为Fe₄W₂C或Fe₄Mo₂C，这三种碳化物均为面心立方晶体。③磁性法。

表 2 各类高速钢的相分析〔11〕

| 钢号 | 钢中主要成分 (%) | | | | | | 淬火温度 | | 淬火后碳化物量(重量%) | | |
|-----|------------|------|-----|----|---|----|------|------|--------------|------------------|----|
| | C | W | Mo | Cr | V | Co | (°F) | (°C) | 总量 | M ₆ C | MC |
| T1 | 0.75 | 18 | — | 4 | 1 | — | 2350 | 1288 | 14.8 | 97 | 3 |
| T4 | 0.75 | 18.5 | — | 4 | 1 | 5 | 2350 | 1288 | 15.6 | 96 | 4 |
| T2 | 0.85 | 18 | — | 4 | 2 | — | 2350 | 1288 | 15.9 | 92 | 8 |
| M1 | 0.80 | 1.5 | 8.5 | 4 | 1 | — | 2200 | 1204 | 9.8 | 83 | 17 |
| M2 | 0.85 | 6 | 5 | 4 | 2 | — | 2225 | 1218 | 11.8 | 85 | 15 |
| M10 | 0.90 | — | 8.3 | 4 | 2 | — | 2200 | 1204 | 5.1 | 61 | 39 |
| M4 | 1.30 | 6 | 4.5 | 4 | 4 | — | 2225 | 1218 | 8.0 | 44 | 56 |
| T15 | 1.55 | 13 | — | 4 | 5 | 5 | 2280 | 1249 | 12.4 | 34 | 66 |

| 钢号 | 状态 | 基 体 成 分 (%) | | | | | | |
|-----|----|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | | C | W | Mo | Cr | V | Co | Fe |
| T1 | 退火 | 0 | 1.5 | 0.1 | 3.0 | 0.2 | — | 95.3 |
| | 淬火 | 0.5 | 8.6 | 0.2 | 4.4 | 1.0 | — | 85.3 |
| T4 | 退火 | 0 | 1.1 | 0.1 | 3.4 | 0.3 | 6.2 | 89.0 |
| | 淬火 | 0.4 | 8.3 | 0.5 | 4.7 | 1.1 | 5.6 | 79.5 |
| T2 | 退火 | 0 | 1.8 | 0.1 | 2.6 | 0.3 | — | 95.4 |
| | 淬火 | 0.5 | 8.0 | 0.2 | 4.4 | 1.7 | — | 85.3 |
| M2 | 退火 | 0 | 0.3 | 0.7 | 3.3 | 0.2 | — | 95.5 |
| | 淬火 | 0.5 | 2.0 | 3.6 | 4.6 | 2.0 | — | 89.0 |
| M1 | 退火 | 0 | 0.2 | 0.3 | 2.5 | 0.2 | — | 96.9 |
| | 淬火 | 0.6 | 0.9 | 4.7 | 3.9 | 0.9 | — | 89.1 |
| M10 | 退火 | 0 | — | 1.6 | 2.9 | 0.4 | — | 95.5 |
| | 淬火 | 0.5 | — | 5.4 | 4.2 | 1.1 | — | 88.8 |
| M4 | 退火 | 0 | 1.6 | 0.4 | 3.3 | 0 | — | 95.3 |
| | 淬火 | 0.5 | 3.5 | 3.2 | 4.7 | 1.9 | — | 86.1 |
| T15 | 退火 | 0.2 | 1.5 | 0.1 | 4.2 | 0.1 | 2.9 | 91.4 |
| | 淬火 | 0.4 | 7.3 | 0.2 | 5.1 | 1.4 | 4.3 | 81.2 |

含量也随着增加。例如M1及M4的钒含量分别为1%及4%，

而淬火后MC分别占碳化物总量的17%及56%。

(2) 对于表2所列的八种高速钢, 如采用表中所示的推荐淬火温度, 则碳化物的重量为5.1~15.9%, 体积为7%~12.5%, 残余奥氏体的成分范围为: 0.4~0.6C; 3.9~5.1Cr; 0.9~1.9V; 7.3~8.6W或4.0~4.5Mo当量 ($\text{Mo当量} = \text{Mo} + 1/2\text{W}$); 4.0~5.6Co。

高速钢淬火后回火时, 马氏体及残余奥氏体中分别析出碳化物, 残余奥氏体中由于析出碳化物, 马氏体点升高, 在冷却过程中有一部分转变为马氏体。二次回火时, 重复上述过程。因此, 回火次数愈多, 残余奥氏体的含量愈少。回火过程中析出的碳化物颗粒很小, 难于用电解剥离法进行定量的相分析。表3所示的560°C回火三次的数字只能是粗略的近似数据(碳化物的量偏低、基体合金成分偏高), 定性地说明了回火过程使碳化物含量增加, 基体中合金元素下降。

对于钨系高速钢(以18-4-1为代表)及钨钼系高速钢[以6W-5Mo-4Cr-2V(简称为6542)为代表], 大量的实验结果表明: 退火状态含有 M_6C 、MC及 M_{23}C_6 三类碳化物; 淬火状态仅含 M_6C 及MC; 回火时又析出 M_{23}C_6 、MC及 M_2C (M为Mo及W, 随后转变为 M_6C)。六十年代以来, 由于高碳及钼系高速钢的生产, 发现高碳(1.10%)的6542出现了 M_7C_3 的铬碳化物^[12], 而无钨的M50(0.85C, 5Mo, 1V, 0.012N)在退火态也出现 M_2C ^[13]。通过对比, 认为W是稳定 M_6C 的元素^[12], 而N却使 M_2C 稳定^[14]。

高速钢中常用的合金元素W、Mo、Cr、V等, 为什么会形成各种碳化物? 为什么在各相中有不同的分配? 其他的合金元素如Al、Si、Nb、Ti等又将分布在什么相? 对于这

表 3 三种高速钢的相分析

| 热 处 理 | 碳化物(%) | 基 体 成 分 (%) | | |
|-------------------------------|--------|-------------|------|------|
| | | W | V | Cr |
| P18(0.72C-18.3W-4.12Cr-1.27V) | | | | |
| 退火 | 27.66 | 1.38 | 0.16 | 1.92 |
| 淬火 | 15.26 | 7.51 | 0.83 | 3.58 |
| 回火(560℃, 三次) | 18.26 | 6.42 | 0.47 | 2.72 |
| (0.84C-18.03W-4.16Cr-1.92V) | | | | |
| 退火 | 29.80 | 1.55 | 0.37 | 1.79 |
| 淬火 | 17.59 | 7.19 | 1.17 | 3.26 |
| 回火(560℃, 三次) | 21.18 | 5.28 | 0.53 | 2.33 |
| P9 (0.91C-9.03W-4.59Cr-2.49V) | | | | |
| 退火 | 19.74 | 1.46 | 0.20 | 1.70 |
| 淬火 | 7.80 | 5.63 | 1.21 | 3.52 |
| 回火(560℃, 三次) | 11.94 | 3.26 | 0.48 | 2.74 |

些问题，目前的合金相理论虽然还不能给出满意的定量解答，但是，借助于合金元素的一些基本参量和合金的热力学数据和X线结构分析数据，对于已知的现象可以得到一些定性的解释，对于未知的现象也可以进行一些分析推论，当然，这些推论结果还有待实验来验证。

一般采用两个基本参量来描述和推论元素在合金中的行为^[15]：电子因素和原子尺寸因素。凡是与元素的核外电子以及由于这些电子的迁移引起的离子性质有关的因素统称为电子因素，有时为了突出价电子数及离子性质的作用，则将表述这些作用的参数分别叫做电子浓度因素及化学亲和力因素。原子序可以用来表示电子浓度因素，因为原子序等于自由原子中核外的电子数，也隐含着这些核外电子是如何排列

的。也可以用元素在周期表中坐标来表示元素的电子浓度因素和化学亲合力因素，例如 Fe 的周期表中的坐标是 4-8A，表示 Fe 是第四周期、第 8A 族元素，W 的坐标是 6-6A，表示 W 是第六周期、第 6A 族元素。粗略地说，两个元素在周期表的距离愈远，它们之间的化学亲合力愈强。有时也用电负性 (X) 表示化学亲合力因素，元素的 X 值相差愈大，则它们之间的结合力愈强。对于离子键较强的金属间化合物可以用下式估算形成热 ΔH_f (千卡/克原子)：

$$-\Delta H_f = 23.06Z(X_A - X_B)^2 \div n \quad (5)$$

式中 Z——键数；

n——化合物分子式中原子数。

例如 Li_3Sb 中， $Z=3$ ， $n=4$ 。对于固溶体，只能依据 $(X_A - X_B)^2$ 的大小粗略地、定性地推论结合力的强弱。

元素结合成合金相时，需要排列成晶体结构，因而需要考虑原子的大小。最常用的原子尺寸因素是原子直径 (D)，组元间 D 值相差愈大，则形成固溶体时的互溶度也愈小。一般也用欠配合度参量 $Y [= (D_A - D_B) / D_B]$ 来表示元素间的原子尺寸因素。Y 值愈大，则形成固溶体时的畸变能愈高，因而也愈难形成，固溶度也就愈小。表 4 列出钢中主要合金元素的基本参量以及有关的热力学及晶体学数据，这对说明和推论高速钢以及其他合金钢中合金相的形成有一定的参考意义。

表 4 中点阵常数变化的晶体学数据，是原子尺寸因素 $\left(\frac{D - D_{Fe}}{D_{Fe}} = Y\right)$ 和电子因素 $(X - X_{Fe})^2$ 综合作用的结果。例如，Fe-Mn、Fe-Al 及 Fe-Ti 系的 $(X - X_{Fe})^2$ 值均为 0.09，由于欠配合度参量 Y 值分别为 3.2、12.2 及 15.3，因而 da_0/dc

表 4 钢中合金元素的基本参量和有关数据

| 元素 | 原子序 | 原子量 | 周中期位 位置 (Å) | D_{12} | $\frac{D-D_{Fe}}{D_{Fe}}$ (%) | 点阵常数变化 $\left(\frac{da_0}{dc}\right)$ | 电负性 (X) | $(X - X_{Fe})^2$ | 氮化物 | | 碳化物 | |
|----|-----|-------|----------------|----------|----------------------------------|--|------------|------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|
| | | | | | | | | | 分子式 | ΔF_{298} | 分子式 | ΔF_{298} |
| C | 6 | 12.0 | 2-4B | 1.72 | -32.3 | — | 2.5 | 0.49 | — | — | — | — |
| N | 7 | 14.0 | 2-5B | 1.60 | -36.2 | — | 3.0 | 1.44 | — | — | — | — |
| Al | 13 | 27.0 | 3-3A | 2.86 | +11.2 | +0.0014 | 1.5 | 0.09 | AlN | -56.3 | Al ₄ C ₃ | -12.7 |
| Si | 14 | 28.0 | 3-4B | 2.63 | +3.5 | -0.0013 | (1.8) | 0.00 | Si ₃ N ₄ | -38.7 | SiC | -12.4 |
| Ti | 22 | 47.9 | 4-4A | 2.93 | +15.3 | +0.0021 | 1.5 | 0.09 | TiN | -73.5 | TiC | -43.0 |
| V | 23 | 51.0 | 4-5A | 2.72 | +7.1 | +0.0010 | 1.6 | 0.04 | VN | -34.5 | VC | -20.0 |
| Cr | 24 | 52.0 | 4-6A | 2.55 | +0.4 | +0.0005 | 1.6 | 0.04 | Cr ₂ N | -20.0 | Cr ₂₃ C ₆ | -16.8 |
| Mn | 25 | 54.9 | 4-7A | 2.62 | +3.2 | +0.0004 | 1.5 | 0.09 | Mn ₃ N ₂ | -17.1 | Mn ₇ C ₃ | +2.5 |
| Fe | 26 | 55.8 | 4-8A | 2.54 | 0 | 0.0000 | 1.8 | 0.00 | Fe ₄ N | +0.9 | Fe ₃ C | +4.8 |
| Co | 27 | 58.9 | 4-8B | 2.52 | -0.8 | +0.0001 | 1.8 | 0.00 | Co ₃ N | +6.9 | Co ₃ C | +6.9 |
| Ni | 28 | 58.7 | 4-8C | 2.48 | -1.6 | +0.0005 | 1.8 | 0.00 | Ni ₃ N | +8.9 | Ni ₃ C | +8.9 |
| Cu | 29 | 63.6 | 4-1B | 2.55 | +0.4 | +0.0012 | 1.9 | 0.01 | Cu ₅ N | +11.8 | — | — |
| Nb | 41 | 93.3 | 5-5A | 2.94 | +19.7 | +0.0030 | 1.6 | 0.04 | NbN | -53 | NbC | -31.0 |
| Mo | 42 | 96.0 | 5-6A | 2.80 | +10.2 | +0.0024 | 1.8 | 0.00 | Mo ₂ N | -10.3 | Mo ₂ C | +2.8 |
| W | 74 | 184.0 | 6-6A | 2.82 | +11.0 | +0.0031 | 1.7 | 0.01 | W ₂ N | -11 | W ₂ C | -11.7 |

注: D_{12} ——配位数为12时的原子直径。
 $\frac{da_0}{dc}$ ——Fe-X固溶体中, 溶质1% (原子) 引起的点阵常数变化 (KX), 依据文献[16]计算。
 ΔF_{298} (或 ΔF_{800}) ——298°K (或 900°K) 时形成碳化物或氮化物的自由能变化 (千卡/克原子碳或克原子氮), 引自文献[17]~[22], 其它数据引自文献[15]。

值分别为0.0004、0.0014及0.0021；又例如，Fe-Cr、Fe-V、及Fe-Nb系的 $(X-X_{Fe})^2$ 值均为0.04，由于Y值分别为0.4、7.1及19.7，因而 da_0/dc 值分别为0.0005、0.0010及0.0030；当Y值大致相同时，例如Fe-W及Fe-Al系分别为11.0及12.2，则 $(X-X_{Fe})^2$ 值愈大，即化学亲合力愈强， da_0/dc 值将会愈小，因而Fe-W及Fe-Al系的 $(X-X_{Fe})^2$ 值分别为0.01及0.09，则 da_0/dc 值分别为0.0031及0.0014。至于Fe-Co及Fe-Ni系的 $(X-X_{Fe})^2$ 为0.00，而Y值均为负，而 da_0/dc 值反而为正，这是由于电子磁性作用的结果。

固溶体形成热(ΔH_f)的热力学数据也是Y值和 $(X-X_{Fe})^2$ 综合作用的结果。Y值愈大，则使 ΔH_f 愈趋于正值(吸热)；而 $(X-X_{Fe})^2$ 值愈大，则使 ΔH_f 愈趋于负值(放热)。固态合金的 ΔH_f 值的数据较少，无法列入表4中进行系统的比较。对仅有的零星数据进行比较(表5)可以看出，依据离子键推算Si的X值是1.8是不合理的，应该降至1.5左右，否则无法解释下述问题：

表5 二元铁合金的形成热(ΔH_f ，卡/克原子)20~25°C

| 溶质原子(%) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe-Ni | + 310 | + 610 | + 870 | — | — |
| Fe-Al | -1450 | -2800 | — | -5000 | -6000 |
| Fe-Si | -1900 | -3800 | — | -7600 | -9600 |
| Fe-Ti | — | — | — | — | -4850 |

(1) Fe-Si系中 $(X_{Si}-X_{Fe})^2$ 为零，为什么Y值为+3.5而 da_0/dc 反而为-0.0013？只有 $(X_{Si}-X_{Fe})^2$ 有较大的值时才能使Fe与Si原子较为靠近，从而 da_0/dc 为负。

(2) 如 $(X_{Si}-X_{Fe})^2$ 为零，是什么因素使Fe-Si合金的 ΔH_f 为负值？

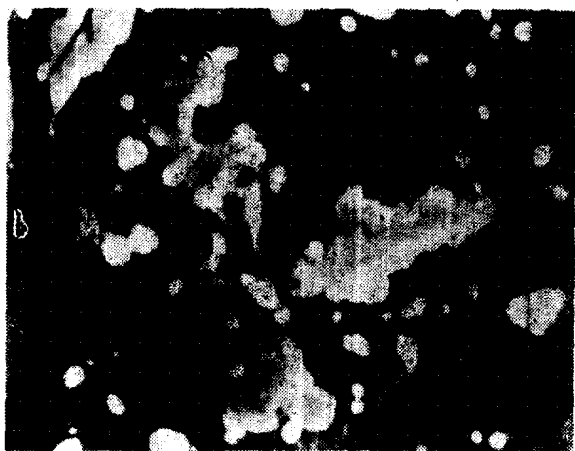
(3) 在 Fe-Si-C 三元系中, 如 $(X_{Si} - X_{Fe})^2$ 为零, 而 SiC 又较稳定, 为什么在这类钢中没有观察到 SiC 的析出?

此外, 从表 4 还可以看出: 金属的 X 值愈小, 则碳化物的 ΔF_{298} 也有愈负的趋势; 由于 X_N 大于 X_C , 因而对于同一金属, 也有氮化物的 ΔF_{298} 较负的一般趋势。由于 N 可以置换碳化物中一部分 C, 这不仅使碳化物较为稳定 (例如 N 可使 Mo_2C 较为稳定^[14]), 也由于固溶强化, 可以提高了固溶体的硬度。

应用合金相理论分析及推论合金 (包括高速钢) 中的合金相时, 应该全面分析可能出现的各种合金相, 对于每一种合金相应该考虑电子因素及原子尺寸因素的综合作用。从原则上考虑, 自由能最低的状态出现的几率最大, 也就是最稳定的状态。到目前为止, 对于自由能的计算还较困难, 而固态的热力学数据也较少, 只能从已有的关于合金相的知识以及元素的基本参量进行定性的分析和讨论。例如在 Fe-Si-C 三元系中靠近 Fe 的小区域 ($Si < 4\%$, $C < 0.1\%$), 虽然 Fe_3C 不如 SiC 稳定, 但是 Fe 与 Si 的结合力较强, 而 Fe 的原子数又较多, 因此在这类钢中没有发现 SiC 相, 常见的组织是 Fe-Si 固溶体和 Fe_3C (或石墨)。又例如在 Fe-Al-C 三元系中, 虽然 Al_4C_3 较 Fe_3C 稳定, 在 Al 及 C 含量较低时, 没有发现铝的碳化物, 这是由于 Fe 与 Al 的结合力较强; 只在 (高碳和高铝) (2.0% C-7% Al) 的磁钢中, 才出现了 κ 相 (含 4% C 的 Fe_3Al)^[23]。从这两个例子可以看出, 在考虑高速钢中是否出现某类碳化物时, 不仅要考虑这种碳化物的稳定性, 还要考虑这种碳化物中的合金元素与 Fe 结合力的强弱。例如: Co_3C 不稳定, 而 $(X_{Co} - X_{Fe})^2 = 0.00$, Y 值 = -0.8, 我们很容易推论绝大部分 Co 是存在于 αFe 的基

体中； $Cr_{23}C_6$ 相当稳定，而 $(X_{Cr}-X_{Fe})^2=0.04$ ， $Y=+0.4$ ，因此Cr应该大致均匀分布在 αFe 基体及碳化物这两种相中；关于Co及Cr的推论是与大量实验结果（表1、2、3）符合的。由于 Al_4C_3 不如 $Cr_{23}C_6$ 稳定，而 $(X_{Al}-X_{Fe})^2=0.09$ ，又大于 $(X_{Cr}-X_{Fe})^2=0.04$ ，虽然 $Y=+11.2$ ，但表5的热力学数据指出，Fe-Al合金形成时是放热反应，因此可以推论Al基本上存在于 αFe 基体中。最近，我们用电子探针对含1.10%C-1.0%Al的6542高速钢进行相分析，结果表明〔图1(b)〕，Al确实存在于基体中，而碳化物内基本上不含Al。顺便指出，Cr均匀地分布在基体及碳化物中〔图1(g)〕。

应用上述的方法，充分利用合金相理论中的基本概念以及在生产及研究合金钢中所总结出的各种经验规律和资料，使我们对合金元素在高速钢中各相的分配能够加深理解，并进行一些推论。有了这种理解和推论，我们可以在这个



(a) 二次电子像